

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-246943

(43)Date of publication of application : 24.09.1993

(51)Int.Cl.

C07C 61/15  
C07C 51/09  
C07C 67/42  
C07C 69/753

(21)Application number : 04-267843

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 11.09.1992

(72)Inventor : BOEHM STEPHAN  
MARHOLD ALBRECHT

(30)Priority

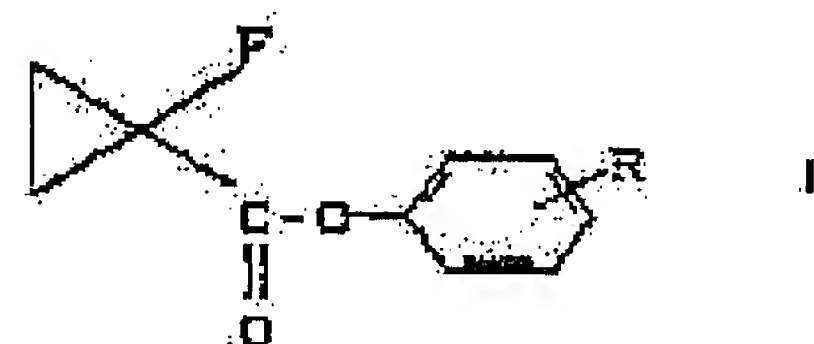
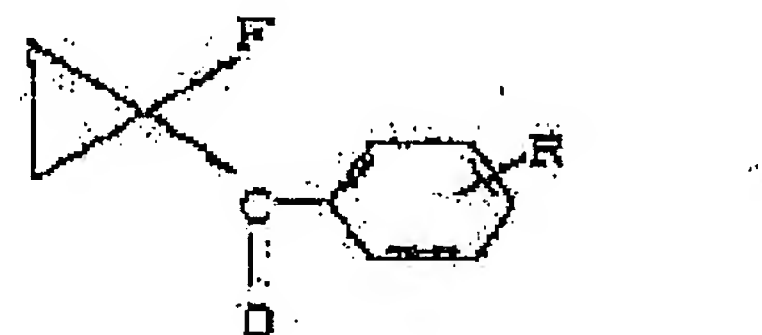
Priority number : 91 4131139 Priority date : 19.09.1991 Priority country : DE

## (54) METHOD FOR PREPARATION OF 1-FLUORO-CYCLOPROPANE-1-CARBOXYLIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a subject compd. in high yield and purity that is useful as an intermediate of prepn. of bactericides or fungicides from easily obtainable starting materials.

CONSTITUTION: 1-fluoro-cyclopropylphenylketone of formula I (wherein R is H, a halogen, methyl, methoxy, phenol or phenoxy) is reacted with a peroxy compd. (e.g.; perbenzoic acid, peracetic acid, boron trifluoride/hydrogen peroxide) in the presence of diluent to obtain a novel compd., 1-fluorocyclopropane-1- carboxylate of formula II. Then, the compd. of formula II is reacted with a base (e.g. alkali metal oxide) in the presence of diluent, subsequently the reaction mixture is acidified to obtain 1-fluoro-cyclopropane-1-carboxylic acid of formula III. As the diluent in the reaction of the first step is used halogenated aliphatic hydrocarbons, optionally halogenated arom. hydrocarbons or aliphatic carboxylic acids, and in the second step a mixture of water and ether.



(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公 開 特 許 公 報（A）

(11)特許出願公開番号

特開平5-246943

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C	61/15	8827-4H		
	51/09	7306-4H		
	67/42	8018-4H		
	69/753	9279-4H		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-267843	(71)出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国 5090 レーフエルクー ゼン1・バイエルベルク (番地なし)
(22)出願日	平成4年(1992)9月11日	(72)発明者	シュテファン・ベーム ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルク ゼン1・カールレーフェルクスーシュト ラーセ30
(31)優先権主張番号	P 4 1 3 1 1 3 9 . 6	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(32)優先日	1991年9月19日		
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		

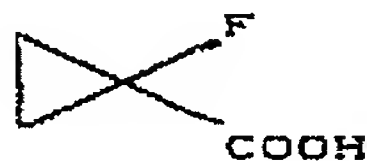
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 1-フルオロシクロプロパン-1-カルボン酸の製造法

(57)【要約】

【構成】 次式

【化1】



( I )

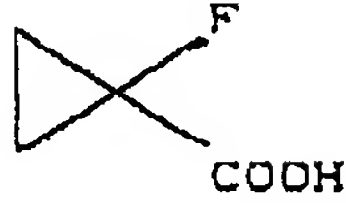
の1-フルオロシクロプロパン-1-カルボン酸は、  
a) 第1段階で1-フルオロシクロプロピルフェニル  
ケトン希釈剤の存在下でペルオキシ化合物と反応さ  
せ、  
b) 第2段階で、得られた1-フルオロシクロプロパン  
-1-カルボキシレート希釈剤の存在下で塩基と反応  
させ、その後反応混合物を酸性化することによる新規方  
法により製造することができる。式I I Iの1-フルオ  
ロシクロプロパン-1-カルボキシレートは、新規化  
合物である。

【効果】 先行技術の場合より入手の容易な出発材料か  
ら高収率高純度で、殺菌・殺カビ剤の製造の中間体とし  
て有用な化合物を得ることができる。

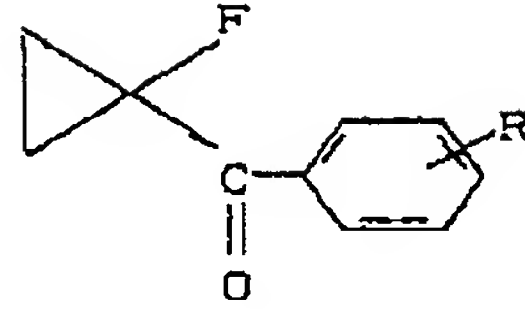
【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式

【化1】

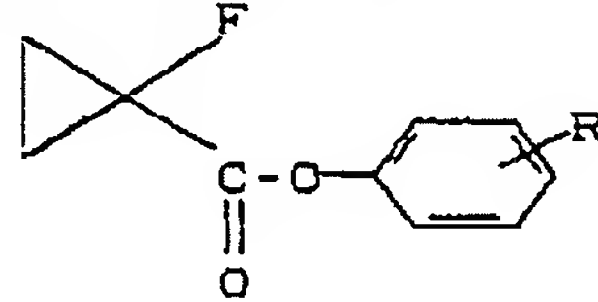


(I)



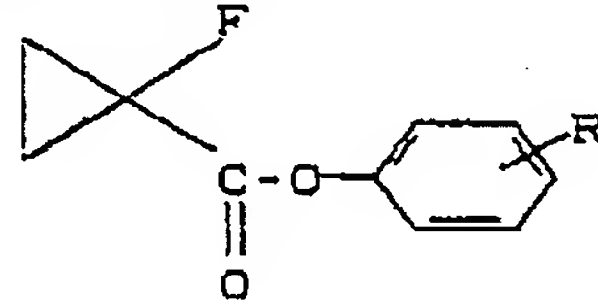
(II)

〔式中、Rは、水素、ハロゲン、メチル、メトキシ、フェニル又はフェノキシである〕の1-フルオロシクロプロピルフェニルケトン



(III)

〔式中、Rは、上記と同義である〕の1-フルオロシクロプロパン-1-カルボキシレートを希釈剤の存在下で塩基と反応させ、その後反応混合物を酸性化することを



(IV)

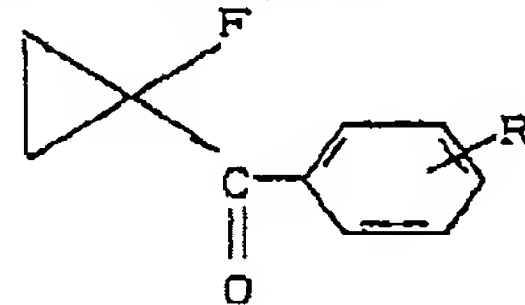
30

〔式中、Rは、水素、ハロゲン、メチル、メトキシ、フェニル又はフェノキシである〕の1-フルオロシクロプロパン-1-カルボキシレート。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、殺菌・殺カビ性を有する活性化合物の製造の中間体として使用できる周知の化合物である1-フルオロシクロプロパン-1-カルボン酸の新規製造法に関する。

【0002】1-フルオロシクロプロパン-1-カルボン酸が、1-フルオロシクロプロピルメチルトケン



(V)

【0005】〔式中、Rは、水素、ハロゲン、メチル、メトキシ、フェニル又はフェノキシである〕の1-フルオロシクロプロピルフェニルケトン

の1-フルオロシクロプロパン-1-カルボン酸の製造法において、

a) 第1段階で次式

【化2】

化合物と反応させ、

b) 第2段階で、得られた次式

【化3】

特徴とする方法。

【請求項2】 次式

【化4】

の酸化により製造できることは、すでに開示されている（EP-O S〔欧州公開明細書〕0, 436, 348を参照）・しかしこの方法の欠点は、出発材料として必要な化合物を多段階合成によってしか得ることができず、各反応の収率が比較的低いことである。

【0003】ここで、

a) 第1段階で次式

【0004】

【化5】

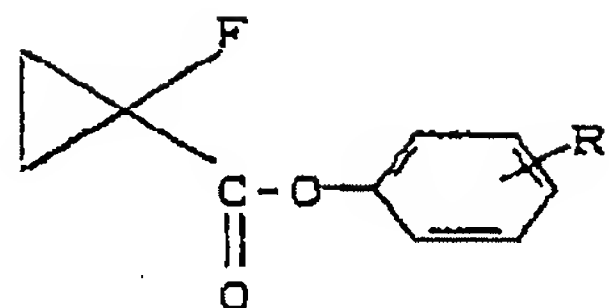
でペルオキシ化合物と反応させ、

b) 第2段階で、得られた次式

【0006】

50

【化6】

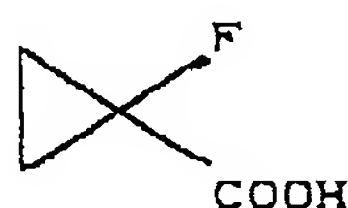


(III)

【0007】〔式中、Rは、上記と同義である〕の1-フルオロシクロプロパン-1-カルボキシレートを希釈剤の存在下で塩基と反応させ、その後反応混合物を酸性

【0008】

【化7】



(I)

【0009】の1-フルオロシクロプロパン-1-カルボン酸が得られることを見いだした。

【0010】1-フルオロシクロプロパン-1-カルボン酸が、本発明の方法により、容易な反応で高収率で製造できることは、非常に驚くべきことであるとみなすべきである。なぜならば、先行技術を考慮すると、ペルオキシ化合物を用いた処理の間にフェニル環ではなくシ

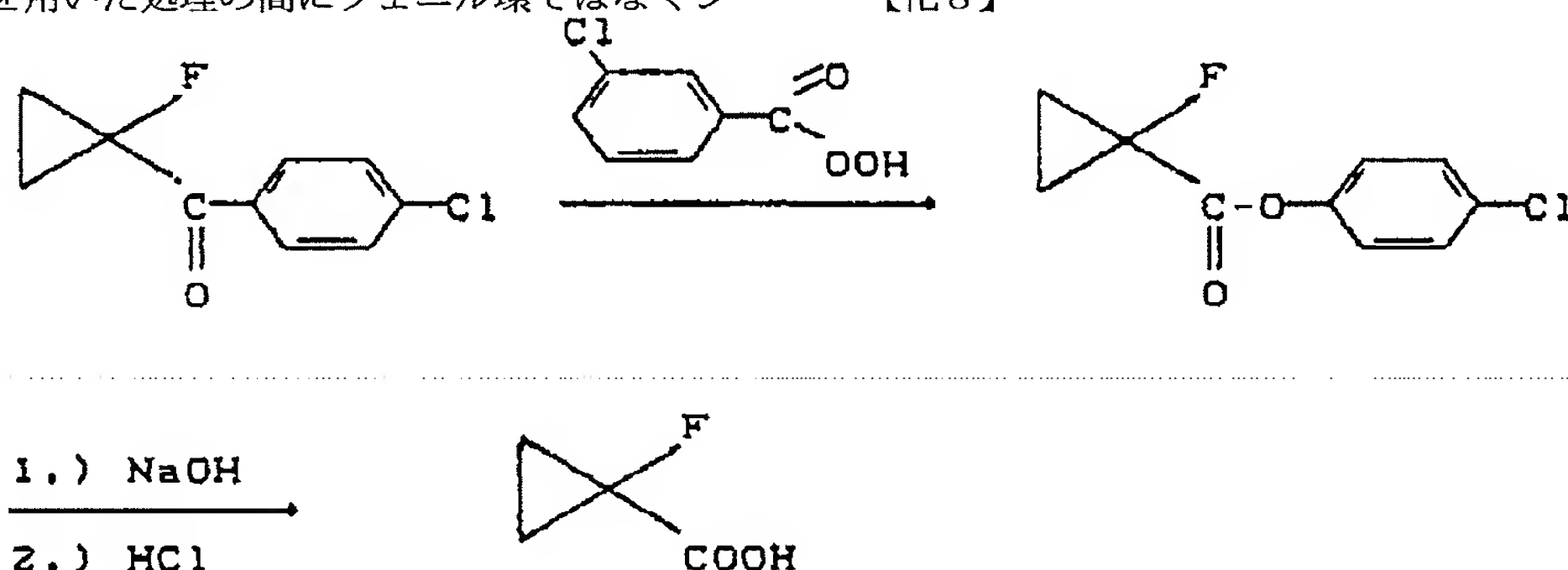
クロプロピル基が転移反応により移動し、フェニルエステルの代わりにシクロプロピルエステルが得られることが予想されるからである。反応の間にフッ素化シクロプロピル基が無視できる程度しか攻撃されないということも、予想外である。

【0011】本発明の方法は、一連の利点において顕著である。例えば本発明の方法により1-フルオロシクロプロパン-1-カルボン酸を非常に高い収率及び高純度で製造することができる。さらに必要な出発材料は、簡単な方法で大量に得ることができる。

【0012】出発材料として1-フルオロシクロプロピル 4-クロロフェニルケトン、ペルオキシ化合物としてm-クロロ過安息香酸、塩基として水酸化ナトリウム、及び酸性化剤として塩酸を用いると、本発明の反応過程は、以下の式で示すことができる：

【0013】

【化8】



【0014】式(I)は、本発明の方法を行う場合に出发物質として必要な1-フルオロシクロプロピルフェニルケトンの一般的定義を示す。

【0015】Rは、水素、フッ素、塩素、臭素、メチル、メトキシ、フェニル又はフェノキシであることが好ましい。

【0016】特に好ましい式(I)の化合物は、Rが水素であるか、又はRが4-位に結合し、フッ素、塩素、臭素、メチル、メトキシ、フェニル又はフェノキシである化合物である。

【0017】式(I)の1-フルオロシクロプロピルフェニルケトンは、周知であり、原則的に周知の方法で簡単に製造することができる(E P-O S [欧州公開明細書] 0, 180, 136を参照)。

【0018】本発明の第1段階を行うのに適したペルオ

キシ化合物は、ペルオキシド基を持ち、この種の反応に通常用いられるすべての有機及び無機物質である。以下の使用が好ましい：過安息香酸、m-クロロ過安息香酸、過酢酸、過プロピオン酸及びペルオキシ三フッ化酢酸などの過酸、さらに三フッ化ホウ素／過酸化水素及び硫酸と混合したカリウム ペルオキシジサルフェート。

【0019】適したペルオキシ化合物は、周知である。

【0020】本発明の方法の第1段階を行った時に得られる式(I)の1-フルオロシクロプロパン-1-カルボキシレートは、新規化合物である。

【0021】本発明の方法の第2段階を行うのに適した塩基は、この種の加水分解に通常用いられるすべての無機ヒドロキシ化合物である。以下の使用が好ましい：水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムなどのアルカリ金属

ヒドロキシド、ならびに水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属ヒドロキシド。

【0022】本発明の方法の第2段階を行う場合に酸性化に使用することができる酸は、この種の反応に通常用いられるすべての有機及び無機酸である。塩酸の使用が好ましい。

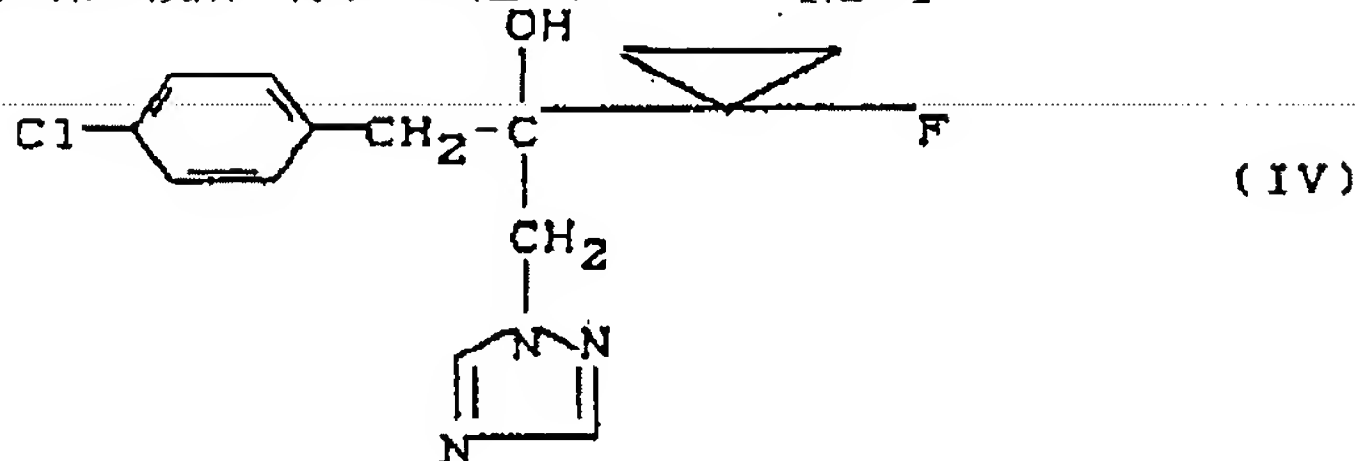
【0023】本発明の方法の第1段階を行うのに適した希釈剤は、ハロゲン化脂肪族炭化水素、任意にハロゲン化された芳香族炭化水素、ならびに脂肪族カルボン酸が好ましい。例として以下を挙げることができる：メチレンクロリド、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、酢酸及びプロピオン酸。

【0024】本発明の方法の第1段階を行う場合、反応温度は、ある範囲内で変えることができる。一般に反応は、 $-10^{\circ}\text{C}$ から $120^{\circ}\text{C}$ の温度で行い、 $0^{\circ}\text{C}$ から $100^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

【0025】本発明の方法の第1段階は、一般に大気圧下で行う。しかし高压又は減圧下で方法を行うこともできる。

【0026】本発明の方法の第1段階を行う場合、式(I I)の1-フルオロシクロプロピルフェニルケトン1モル当たり一般に1-3モル、好ましくは1.2-2.5モルのペルオキシ化合物を用いる。仕上げは、通常の方法で行う。一般に場合によっては最初に冷却した後、固体残留物を吸引濾過し、有機相を亜硫酸ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液及び塩化ナトリウム水溶液で連続的に洗浄し、乾燥し、濃縮する。

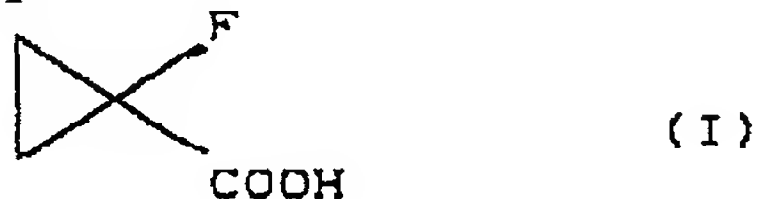
【0027】本発明の方法の第2段階を行うのに適した



【0033】の化合物は、次式

【0034】

【化10】



【0035】の1-フルオロシクロプロパン-1-カルボン酸を、チオニルクロリドを用いて次式

【0036】

【化11】

希釈剤は、水及びエーテルの混合物が好ましい。この目的に使用することができる好ましいエーテルは、ジエチルエーテル、メチル tert.-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサンである。

【0028】本発明の方法の第2段階を行う場合も、反応温度は、ある範囲内で変えることができる。一般に方法は、 $-5^{\circ}\text{C}$ から $+100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ から $60^{\circ}\text{C}$ の温度で行う。

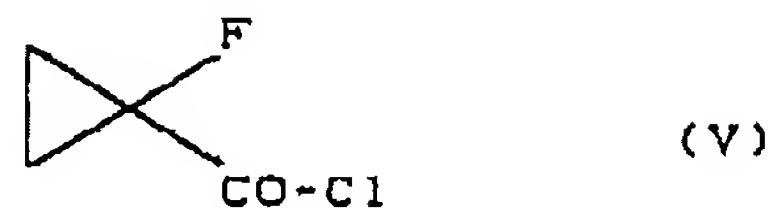
【0029】本発明の方法の第2段階も、一般に大気圧下で行う。しかし高压又は減圧下で行うこともできる。

【0030】本発明の方法の第2段階を行う場合、一般に式(I I I)の1-フルオロシクロプロパンカルボキシレート1モル当たり等モル量の塩基を用いる。しかし触媒量のみ、又は等モル量より過剰の塩基を用いることもできる。特別な変法の場合、酸を用いてエステルを分裂させることもできる。この場合も仕上げは、通常の方法で行う。一般に反応混合物を水にほとんど溶解しない有機溶媒で抽出し、場合によっては冷却しながら水相を酸性化し、得られた混合物を水にほとんど溶解しない有機溶媒で抽出し、この有機相を最終的に乾燥し、濃縮する。場合によっては存在するかも知れない汚染物を、得られた生成物から通常の方法で除去する。

【0031】式(I)の1-フルオロシクロプロパン-1-カルボン酸は、殺菌・殺カビ性を有する活性化合物の合成の有用な中間体である(E P-O S [欧州公開明細書] 0, 436, 348及びE P-O S [欧州公開明細書] 0, 297, 345を参照)。例えば次式

【0032】

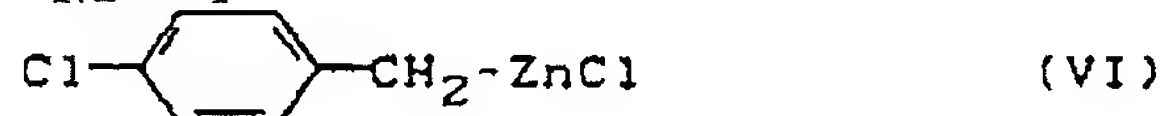
【化9】



【0037】の酸クロリドに変換し、その後それを次式

【0038】

【化12】

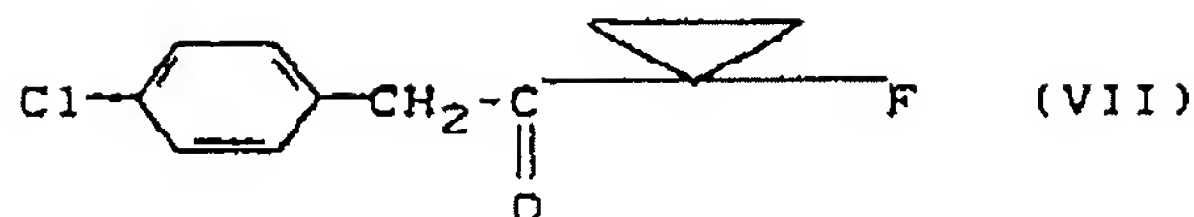


【0039】の4-クロロベンジルー亜鉛クロリドと反応させ、得られた次式

【0040】



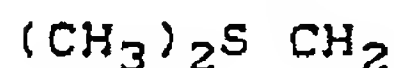
【化13】



【0041】のケトンを次式

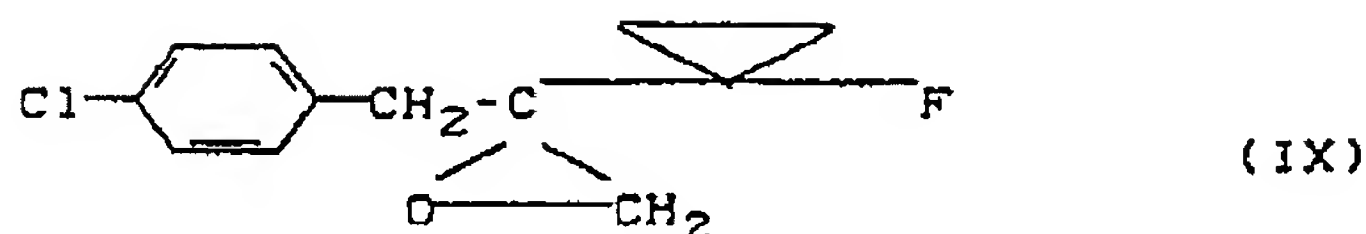
【0042】

【化14】



(VIII)

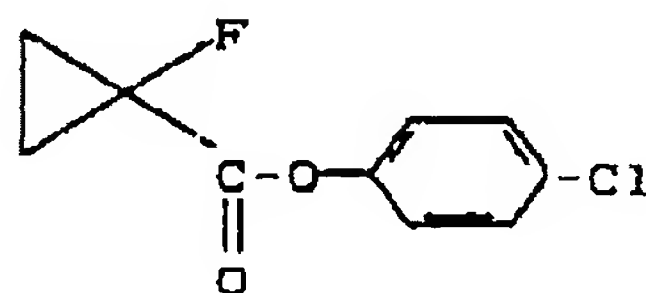
10



【0045】のオキシランを1, 2, 4-トリアゾールと反応させることにより製造することができる。

【0046】

【実施例】



【0048】の4-クロロフェニル 1-フルオロシクロプロパン-1-カルボキシレートの製造

1300mlのクロロホルム中の130g (0.65モル) の1-フルオロシクロプロピル 4-クロロフェニルケトンの溶液を、室温にて225g (0.9モル) のm-クロロ過安息香酸 (濃度70%) で処理する。混合物を還流条件下で24時間攪拌する。その後さらに120g (0.48モル) のm-クロロ過安息香酸 (濃度70%) を加え、混合物を再度還流条件下で24時間攪拌する。その後反応混合物を氷冷し、形成する沈澱を吸引濾過し、クロロホルムで繰り返し洗浄する。合わせた有機溶液を、濃度10%の亜硫酸ナトリウム水溶液、濃度5%の水酸化ナトリウム水溶液で2回、及び塩化ナトリウム希水溶液で連続して洗浄する。有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥し、減圧下で溶媒をとばして濃縮する。この方法で104g (理論値の75%) の4-クロロフェニル 1-フルオロシクロプロパン-1-カルボキシレートを油状で得る。

【0049】 $^{19}\text{F}$  NMR (188MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = 198.2 \text{ ppm}$

$^1\text{H}$  NMR (200MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.48-1.62 \text{ ppm}$  (m, 4H, シクロプロピル-H), 7.08及び7.34 ppm (AA' BB'系, 4H, 芳香族H)。

【0050】b) 次式

【0051】

【0043】のジメチルスルホニウムメチリドと反応させ、この反応で得られた次式

【0044】

【化15】

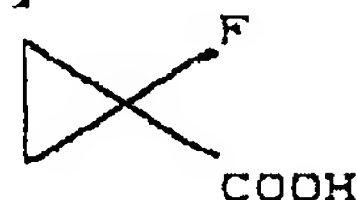
実施例1

a) 次式

【0047】

【化16】

【化17】



【0052】の1-フルオロシクロプロパン-1-カルボン酸の製造

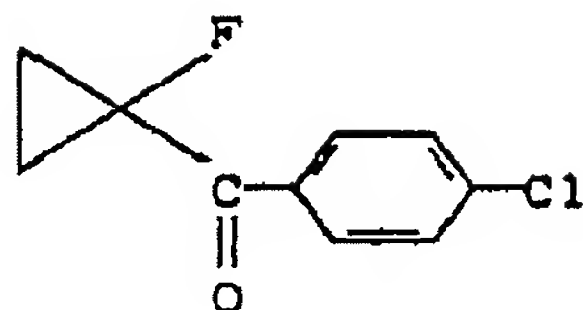
250mlのメチル tert. -ブチル エーテル中の138g (0.64モル) の4-クロロフェニル 1-フルオロシクロプロパン-1-カルボキシレートの溶液を、0℃にて250mlの水中の25.6g (0.64モル) の水酸化ナトリウムの溶液で処理する。混合物を室温にて3時間攪拌し、その後メチル tert. -ブチル エーテルを用いて液-液抽出器中で18時間抽出する。水相を氷冷しながら150mlの濃塩酸で酸性化し、その後300mlづつのジエチルエーテルで3回抽出する。この有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥し、減圧下で溶媒をとばして濃縮する。この方法で52g (理論値の78%) の1-フルオロシクロプロパン-1-カルボン酸を、融点が66-68℃の固体物質として得る。

【0053】 $^{19}\text{F}$  NMR (188MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = 199 \text{ ppm}$

$^1\text{H}$  NMR (200MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.40-1.52 \text{ ppm}$  (m, 4H, シクロプロピルH), 9.25 ppm, (1H, COOH)。c) 出

発材料として必要な次式

【0054】



(II-1)

【0055】の1-フルオロシクロプロピル 4-クロロフェニルケトンの製造

2000g (34.5モル) のフッ化カリウムを7リットルのジエチレングリコール中に導入し、混合物を室温にて500mlのトルエンで処理する。トルエンを150℃で蒸留し、その後混合物を100℃に冷却し、1500g (5モル) の4-クロロフェニル 1-ブロモ-3-クロロ-n-プロピル ケトンに15分かけて少しずつ加える。反応混合物を150℃に4時間加熱し、その後冷却し、10リットルの水中に注ぐ。得られた混合物を各回2リットルずつのトルエンで5回抽出し、合わせた有機相を水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、減圧下で溶媒をとばして濃縮する。残った残留物を高真空中で蒸留し、集めた蒸留液を高真空中でスピニン

【化18】

グバンドカラムを用いて分別蒸留する。この方法で100g (理論値の10%) の1-フルオロシクロプロピル 4-クロロフェニル ケトンを、沸点が0.03バールにて70-76℃の液体として得る。

【0056】<sup>19</sup>F NMR (188MHz, CDCl<sub>3</sub>/CFCl<sub>3</sub>): δ=191.7ppm

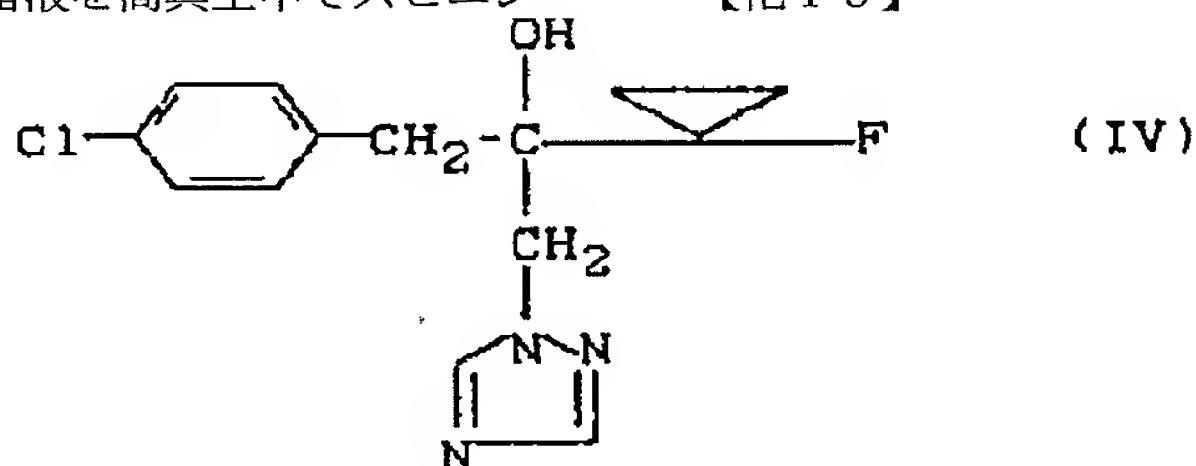
<sup>1</sup>H NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ=1.39-1.62ppm (m, 4H, シクロプロピル-H), 7.44及び7.96ppm (AA'BB'系, 4H, 芳香族H)。

【0057】使用例

次式

【0058】

【化19】



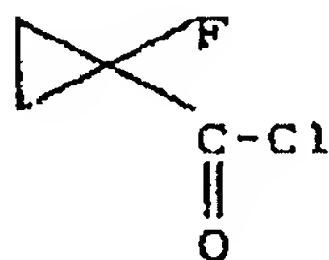
(IV)

【0059】の化合物の製造

a) 次式

【0060】

【化20】



(V)

【0061】の化合物の製造

3滴のジメチルホルムアミド及び71g (0.6モル) のチオニルクロリドを室温にて、52g (0.5モル) の1-フルオロシクロプロパン-1-カルボン酸に導入する。混合物を攪拌しながらゆっくり還流温度に加熱し、続いてこの温度で2時間攪拌する。その後混合物を分別蒸留する。この方法で42.8g (理論値の70%) の1-フルオロシクロプロパン-1-カルボン酸クロリドを、沸点が300バールで71℃の液体として得る。

【0062】<sup>19</sup>F NMR (188MHz, CDCl<sub>3</sub>

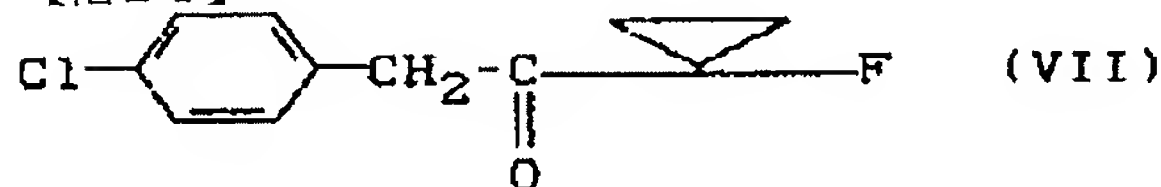
/CFCl<sub>3</sub>): δ=187.4ppm

<sup>1</sup>H NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ=1.58-1.73ppm (m, シクロプロピル-H)

b) 次式

【0063】

【化21】



(VII)

【0064】の化合物の製造

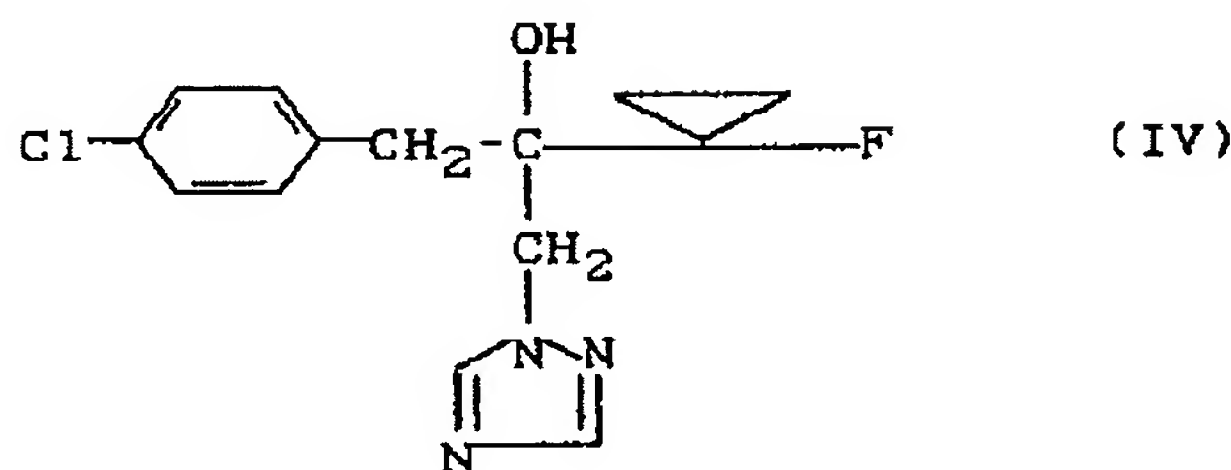
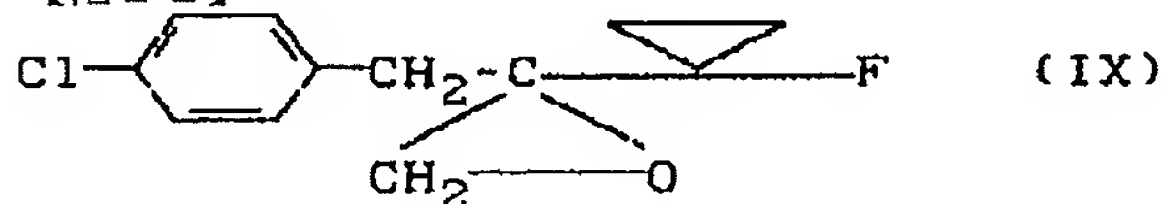
0.018gのビス-(トリフェニルホスフィン)-パラジウム(II)クロリド及び6.1g (50ミリモル) の1-フルオロシクロプロパン-1-カルボン酸クロリドを、60mlの無水ジメトキシエタン中の12.5g (55ミリモル) の4-クロロベンジルー亜鉛クロリドの溶液に、室温にて攪拌しながら導入する。混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら30分間加熱還流する。その後反応混合物をトルエン及び希塩酸水溶液で処理す

る。有機相を分離し、水で2回洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、減圧下で溶媒をとばして濃縮する。残った残留物を0.05ミリバールにて浴温70℃の蒸留条件下で短時間加熱する。この方法で黄色がかった固体物質が得られ、これは、ガスクロマトグラフィー分析により70%の4-クロロベンジル-1-フルオロシクロプロピルケトンを含む。従って収率は、理論値の63%と計算される。ヘキサンとエタノールの混合物からの再結晶後、3.3gの4-クロロベンジル-1-フルオロシクロプロピルケトンを融点が53-54℃の黄色が

【0065】c) 次式

【0066】

【化22】



【0070】の化合物の製造

10mlのジメチルホルムアミド中の3.3g(15.7ミリモル)の2-(4-クロロベンジル)-2-(1-フルオロシクロプロピル)-オキシランの溶液を、20mlのジメチルホルムアミド中の3.3g(47.1ミリモル)の1,2,4-トリアゾール及び0.35g(3.14ミリモル)のカリウム tert.-ブチレート

の混合物に、80℃の温度にて攪拌しながら滴下する。滴下の終了後、反応混合物を80℃にて13時間攪拌する。その後溶媒を減圧下でとばし、残った残留物を水中に取り上げる。水相をメチレンクロリドで4回抽出する。合わせた有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥し、減圧下で濃縮する。残った残留物を、可動相としてシクロヘキサン：酢酸エチル=2：1を用いたシリカゲルクロマトグラフィーにかける。溶離物を蒸発させ、2.2g(理論値の47%)の1-(4-クロロフェニル)-2-(1-フルオロシクロプロピル)-3-(1,2,4-トリアゾール-1-イル)-プロパン-2-オールを固体物質として得る。

【0067】の化合物の製造

濃度が45重量%の水酸化ナトリウム水溶液21mlを、20mlのトルエン中の2.2g(17.1ミリモル)のトリメチルスルホキシウムクロリド及び3.3g(15.5ミリモル)の4-クロロベンジル-(1-フルオロシクロプロピル)ケトンの混合物に、室温にて攪拌しながら30分かけて滴下する。滴下の終了後、反応混合物を40℃の温度でさらに2時間攪拌する。続いて相を分離し、水相をトルエンで3回抽出する。合わせた有機相を水で1回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、減圧下で濃縮する。残留物をさらに精製せずに次の反応に用いる。

【0068】d) 次式

【0069】

【化23】

【0071】<sup>1</sup>H NMR (200MHz, CDC l<sub>3</sub>): δ=0.0-0.8 (m, 4H); 3.0 (AB-系, 2H); 4.01 (s, 1H, OH); 4.3 (AB-系, 2H); 7.28 (s, 4H); 7.98 (s, 1H); 8.13 (s, 1H)。

【0072】本発明の主たる特徴及び態様は、以下の通りである。

【0073】1. 次式

【0074】

【化24】



【0075】の1-フルオロシクロプロパン-1-カルボン酸の製造法において、

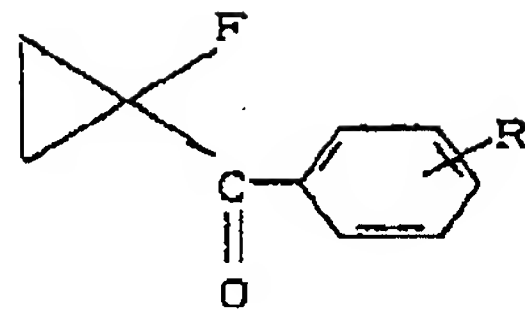
a) 第1段階で次式

【0076】

【化25】



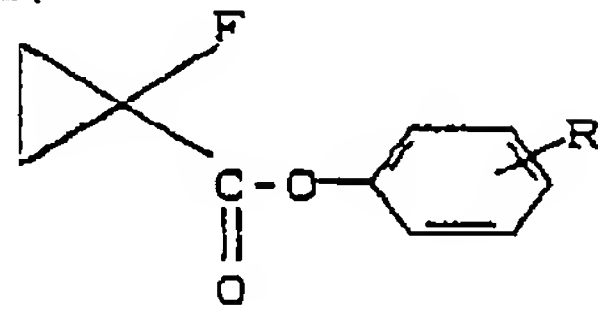
13



(II)

【0077】〔式中、Rは、水素、ハロゲン、メチル、メトキシ、フェニル又はフェノキシである〕の1-フルオロシクロプロピルフェニルケトン希釈剤の存在下でペルオキシ化合物と反応させ、

10



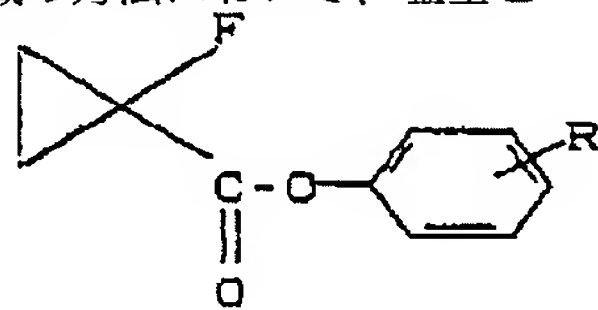
(III)

【0079】〔式中、Rは、上記と同義である〕の1-フルオロシクロプロパン-1-カルボキシレートを希釈剤の存在下で塩基と反応させ、その後反応混合物を酸性化することを特徴とする方法。

【0080】2. 第1項に記載の方法において、式(I)中、Rが水素、フッ素、塩素、臭素、メチル、メトキシ、フェニル又はフェノキシである1-フルオロシクロプロピルフェニルケトンを出発物質として用いることを特徴とする方法。

【0081】3. 第1項に記載の方法において、ペルオキシ化合物として過安息香酸、m-クロロ過安息香酸、過酢酸、過プロピオン酸、ペルオキシ三フッ化酢酸、三フッ化ホウ素/過酸化水素、又はカリウムペルオキシジサルフェートと硫酸の混合物を用いることを特徴とする方法。

【0082】4. 第1項に記載の方法において、塩基と



(III)

【0088】〔式中、Rは、水素、ハロゲン、メチル、メトキシ、フェニル又はフェノキシである〕の1-フル

b) 第2段階で、得られた次式

【0078】

【化26】

してアルカリ土類金属ヒドロキシド又はアルカリ金属ヒドロキシドを用いることを特徴とする方法。

【0083】5. 第1項に記載の方法において、第1段階を行うための希釈剤として、ハロゲン化脂肪族炭化水素、任意にハロゲン化された芳香族炭化水素又は脂肪族カルボン酸を用いることを特徴とする方法。

【0084】6. 第1項に記載の方法において、第2段階を行うための希釈剤として水及びエーテルの混合物を用いることを特徴とする方法。

【0085】7. 第1項に記載の方法において、第1段階を-10℃から120℃の温度で行い、第2段階を-5℃から+100℃の温度で行うことを特徴とする方法。

【0086】8. 次式

【0087】

【化27】

オロシクロプロパン-1-カルボキシレート。

フロントページの続き

(72)発明者 アルブレヒト・マルホールト  
ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルク  
ゼン1・カール・ドゥイスベルク・シュ  
ラーセ329